

**О ПРАКТИЧЕСКОМ ЗНАЧЕНИИ МЕТОДИКИ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЛЕННОСТИ КАМЕННОГО  
УГЛЯ**  
THE PRACTICAL IMPORTANCE OF METHODOLOGY  
FOR DETERMINATION OF COAL OXIDATION DEGREE

© 2013 Клешня Г.Г., к.т.н., Лаврова О.Ю.,  
Ревенко Н.М. (ПАО «АКХЗ»),  
Дроздник И.Д., к.т.н.,  
Мирошниченко Д.В., к.т.н., Десна Н.А.,  
Иванова Е.В. (ГП «УХИН»)  
Kleshnya G.G., PhD in technical sciences,  
Lavrova O.U., Revenko N.M.  
(PJSC "AVDIIVKA COKE"),  
Drozdник I.D., PhD in technical sciences,  
Miroshnichenko D.V., PhD in technical sciences,  
Desna N.A., Ivanova E.V. (SE "UKHIN")

*В статье приведен сопоставительный анализ известных методов оценки окисленности углей. Установлено, что метод ИГД АН СССР-УХИН наиболее целесообразно использовать при оценке окисленности углей. С учетом проведенных исследований разработан проект ДСТУ «Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности». Показан опыт успешного применения данного метода при выборе флотореагента в условиях углеобогащительной фабрики углеподготовительного цеха ПАО «АКХЗ».*

The paper presents a comparative analysis of the known methods for the determination of coal oxidation degree. It has been found, that the method "Institute for Mining of AS USSR – UKHIN" is the most expedient for assessing of the coal oxidation degree. As the result of the research, which are presenting in this paper, the project of the Ukrainian State Standard "Coal. Method for the determination of oxidation and degree of oxidation" was developed. The experience of the successful application of this method for selecting of a flotation reagent for conditions of the coal preparation plant of PJSC "AVDIIVKA COKE" has been shown.

Ключевые слова: окисленность, обогащение, флотуемость.  
Keywords: oxidation, enrichment, floatability.

\*\*\*\*\*

\*

**В** связи с ужесточением требований к качеству металлургического кокса (прежде всего – по содержанию серы), а также реакционной способности и послереакционной прочности, в сырьевой базе коксохимических заводов Украины, кроме украинских, начали использовать импортные угли как ближнего (Россия, Казахстан), так и дальнего (США, Канада, Индонезия и др.) зарубежья. Долевое участие импортных углей в сырьевой базе коксования постоянно растет и в 2012 г. достигло 45 %.

Сырьевая база ПАО «АКХЗ» также включает в себя импортную составляющую, долевое участие которой в 2012 г. составило более 48 %, в том числе 60 % в рядовом виде и 40 % – в обогащенном. Импортные угли в процессе поступления на завод проходят стадии накопления у поставщика, длительной по времени доставки (как правило, морским путем), хранения в порту назначения на территории Украины и доставки к месту назначения по железной дороге. Практика показала, что от момента добычи рядового угля и получения из него концентрата до поступления его на завод проходит до 60 дней, что вызывает ухудшение технологических свойств и прежде всего – окисленности [1-3]. С учетом изложенного, представляется необходимым проведение постоянного контроля окисленности углей, поступающих и хранящихся на предприятии. В настоящее время в Украине наибольшее распространение получил метод оценки степени окисленности углей по ИГД АН СССР-УХИН [4-7]. На его основе разработан проект ДСТУ «Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности» [8]. Определение окисленности и степени окисленности основано на определении и сравнении температур возгорания испытуемого, восстановленного и окисленного угля.

Для определения показателя окисленности угля ( $\Delta t$ , °C) вычисляют (формула 1) разницу между температурой возгорания восстановленного и температурой возгорания испытуемого угля [8], а степень окисления угля ( $d_0$ , %) рассчитывают (формула 2) как отношение разницы между температурой возгорания восстановленного и температурой возгорания испытуемого угля к разнице между температурой возгорания восстановленного и температурой возгорания окисленного угля:

$$\Delta t = t_{3B} - t_3 \quad (1),$$

где  $t_{3B}$  – температура возгорания восстановленного угля, °C;

$t_3$  – температура возгорания исследуемого угля, °C.

$$d_0 = \frac{t_{3B} - t_3}{t_{3B} - t_{3O}} \cdot 100 \quad (2),$$

где  $t_{30}$  – температура возгорания окисленного угля, °С.

Результаты определения окисленности и степени окисленности угля вычисляют до первого десятичного знака и округляют до целого числа.

Авторы работ [9-12] отметили хорошую чувствительность и воспроизводимость данного метода, даже на стадии раннего окисления угля.

Для постоянного контроля окисленности поступающих и хранящихся на ПАО «АКХЗ» углей в центральной лаборатории внедрен и используется метод оценки степени окисленности углей по ИГД АН СССР-УХИН [13]. В процессе внедрения данного метода и разработки проекта ДСТУ «Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности» были уточнены некоторые методические вопросы.

**Влияние уровня зольности.** Были отобраны пробы углей различных месторождений и определены окисленность и степень окисленности в рядовом и обогащенном угле. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Влияние уровня зольности угля на значения показателей его окисленности**

Номер пробы	Марка угля	Показатели технического анализа		Показатели окисленности	
		W <sup>a</sup> , %	A <sup>d</sup> , %	окисленность	степень окисленности
				$\Delta t$ , °С	d <sub>o</sub> , %
1	Г	4,9	31,8	38	50,0
		4,9	6,6	12	19,0
2	Г	1,1	41,2	9	-
		1,1	8,4	3	-
3	Г	1,3	35,7	6	-
		1,3	6,8	4	-
4	Г	1,4	42,8	21	-
		1,4	7,5	5	-
5	Г	1,2	33,4	23	-
		1,2	6,8	3	-
6	Ж	0,8	16,9	1	50,0
		1,0	8,9	2	66,7
7	Ж	1,3	31,8	7	21,9
		1,3	6,2	3	5,6
8	Ж	1,2	34,8	3	17,6
		1,4	8,3	2	7,7
9	К	1,2	33,7	5	-
		1,2	9,3	4	-

Данные табл. 1 свидетельствуют, что значения показателей окисленности ( $\Delta t$ ) и степени окисленности (d<sub>o</sub>) заметно выше в необогащенном угле. По нашему мнению повышенные значения окисленности необогащенных углей обусловлены специфическим влиянием на этот показатель минеральных компонентов. Исходя из этого, для возможности сопоставления окисленности углей с разной зольностью, целесообразно их дообогащать до зольности менее 10 % по ДСТУ 3550 (ГОСТ 4790-93) [14]. Концентрат углеобогажительных фабрик, поступающий с зольностью более 10 %, необходимо исследовать при его фактической зольности.

**Влияние условий лабораторного обогащения.** Проведенными исследованиями установлено, что промывание угля после его обогащения в растворе хлориде цинка (ZnCl<sub>2</sub>) важный этап в определении окисленности и может существенно повлиять на результаты исследований (см. табл. 2).

Таблица 2

**Влияние тщательности промывания угольного концентрата на значения показателей его окисленности**

Номер пробы	Марка угля	Показатели технического анализа		Тщательность промывания	Показатели окисленности	
		W <sup>a</sup> , %	A <sup>d</sup> , %		Окисленность	Степень окисленности
					$\Delta t$ , °С	d <sub>o</sub> , %
1	Г	4,9	6,6	непромывтый	13	не определялось
				промытый	12	
6	Ж	1,0	8,9	непромывтый	2	66,7
				промытый	2	66,7
7	Ж	1,3	6,2	непромывтый	9	37,5
				промытый	3	5,6
8	Ж	1,4	8,3	непромывтый	7	63,6
				промытый	2	7,7

Данные табл. 2 свидетельствуют, что показатель окисленности может изменяться приблизительно в три раза (проба № 7), а степень окисленности более чем в 8 раз (проба № 8) в зависимости от тщательности промывания пробы после обогащения.

Были проведены исследования по влиянию остатков жидкости, в которой проходило обогащение углей, на показатели их окисленности. Пробы рядовых углей обогащались в четыреххлористом углероде ( $CCl_4$ ) и в растворе хлориде цинка ( $ZnCl_2$ ) с дальнейшим определением в них показателя окисленности (табл. 3). Значения окисленности в пробах угольных концентратов ш. «Ясиновская-Глубокая» и «им. Карла Маркса», полученные при обогащении как в  $ZnCl_2$ , так и в  $CCl_4$ , практически аналогичны, что может свидетельствовать о тщательности промывки данных проб после обогащения.

Таблица 3

**Показатели окисленности ( $\Delta t$ ) угольных концентратов, обогащенных в  $ZnCl_2$  и  $CCl_4$**

Происхождение пробы угля	Показатель окисленности, $\Delta t$ , °C	
	обогащение в $ZnCl_2$	обогащение в $CCl_4$
ш. «Ясиновская-Глубокая», пласт $I_4$ , 2-я западная лава	6	5
ш. «Ясиновская-Глубокая», пласт $I_2^1$ , 1-я восточная лава	8	6
ш. «Ясиновская Глубокая», пласт $I_4$ , 2-я восточная лава	8	6
ш. «им. Карла Маркса», пласт «Двойник» – верх	1	2
ш. «им. Румянцева», пласт «Александровский», №110	2	4
ш. «им. Румянцева», пласт «Великан»	14	1
ш. «им. Румянцева», пласт «Каменка»	11,5	2
ш. «им. Румянцева», пласт «Пята», №113	24	1
ш. «им. Калинина», «ДУЭК», пласт «Ливенский», $h_{10}$	14	2
ш. «им. Калинина», пласт «Александровский», № 109	15	7
ш. «им. Калинина», пласт «Александровский», № 110	17	1
ш. «им. Калинина», пласт «Пята», №113	37	4

С другой стороны, окисленность, определенная в пробах угольных концентратов ш. «им. Румянцева», «им. Калинина» («ДУЭК») и «им. Калинина», полученных при обогащении в  $ZnCl_2$ , значительно выше, чем у аналогичных проб, обогащенных в  $CCl_4$ . Из этого можно сделать вывод о недостаточной степени промывки проб после обогащения. Т.о., необходимо тщательно промывать угли после обогащения (особенно в  $ZnCl_2$ ) с проверкой индикатором до нейтральной среды.

На ПАО «АКХЗ» методом определения окисленности углей пользуются для подбора реагентов при флотации углей различной степени окисленности. В работе [15] приведены исследования, показывающие неодинаковую эффективность флотореагентов, которые используются на предприятии при обогащении углей разной степени окисленности. В качестве флотореагентов использованы: реагенты комплексного действия УР-410 и ФНУ, а также собиратель – керосин, пенообразователи – масло ПОД, Т-80, кубовые остатки бутиловых спиртов (КОБС) и композиционный реагент собиратель (КРС). Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты флотуемости отсевов крупностью менее 0,5 мм шламов разной степени окисленности**

Наименование и расход (г/т) реагентов		Зольность исходного, A <sup>d</sup> , %	Флотоконцентрат		Зольность отходов, A <sup>d</sup> , %	Извлеч. гор. массы в к-т, %
собиратель	пенообразователь		Выход, Y, %	Зольность, A <sup>d</sup> , %		
1	2	3	4	5	6	7
Угольная поверхность не окислена Δt = 5 °С						
УР-410		14,7	43,2	6,8	20,7	47,2
2000						
ФНУ						
2000		14,7	43,7	7,2	20,8	48,1
Керосин	масло ПОД					
2000	100					
Керосин	Т-80	14,7	46,1	7,2	21,1	50,2
2000	50					
Керосин	КРС					
2000	100	14,7	77,0	7,0	40,5	83,9
Керосин	КРС					
2000	100					
Керосин	КОБС	14,7	75,2	6,9	38,4	82,1
2000	100					
Керосин	КОБС					
2000	100	14,7	77,3	7,1	40,6	84,2
Угольная поверхность слегка окислена Δt = 9 °С						
УР-410						
2000						
ФНУ						
2000		15,6	43,4	6,5	22,6	48,1
Керосин	масло ПОД					
2000	100					
Керосин	Т-80	15,6	55,8	7,6	25,7	61,1
2000	50					
Керосин	КРС					
2000	100	15,6	57,9	7,8	26,3	63,2
Керосин	КРС					
2000	100					
Керосин	КОБС	15,6	71,0	8,4	33,2	77,1
2000	100					
Керосин	КОБС					
2000	100	15,6	76,6	9,0	37,2	82,6
УР-410						
2000						
ФНУ		19,9	39,9	7,5	28,1	46,1
2000						
Керосин	масло ПОД					
2000	100	19,9	40,2	7,6	28,2	46,4
Керосин	масло ПОД					
2000	100					
Керосин	Т-80	19,9	41,2	7,7	28,4	47,5
2000	50					
Керосин	КРС					
2000	100	19,9	46,1	7,2	21,1	50,2
Керосин	КРС					
2000	100					
Керосин	КОБС	19,9	62,4	9,1	37,8	70,8
2000	100					
Керосин	КОБС					
2000	100	19,9	67,0	9,6	40,8	75,6
Угольная поверхность сильно окислена Δt = 23 °С						
УР-410						
2000						
ФНУ						
2000		30,4	50,9	6,5	55,2	68,4
Керосин	масло ПОД					
2000	100					
Керосин	Т-80	30,4	52,4	8,0	63,0	69,3
2000	50					
Керосин	КРС					
2000	100	30,4	58,8	7,2	63,5	78,4
Керосин	КОБС					
2000	100					

Представленные в табл. 4 данные свидетельствуют о том, что с повышением степени окисленности углей снижается эффективность флотореагентов. Реагенты комплексного действия (УР-410 и ФНУ) полностью инертны по отношению к сильно окисленной угольной поверхности, а наиболее перспективными реагентами при флотационном разделении окисленной поверхности являются собиратель керосин и пенообразователь КОБС.



**Установка по определению степени окисленности углей**

### **Выводы**

1. Установлено, что зольность углей и условия обогащения (выбранная жидкость и тщательность промывания) оказывают существенное влияние на получаемые результаты при определении окисленности и степени окисленности углей. Указанные моменты были учтены при разработке проекта ДСТУ «Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности».

2. Использование метода определения окисленности по проекту ДСТУ «Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности» на ПАО «АКХЗ» позволяет обоснованно подбирать эффективные реагенты для флотационного обогащения углей на углеобогатительной фабрике.

### **Библиографический список**

1. Десна Н.А. Использование окисленных углей при коксовании (Обзор) / Н.А.Десна, Д.В.Мирошниченко // Кокс и химия – 2011. – № 5. – С. 2-9.
2. Мирошниченко Д.В. Исследование кинетики окисления углей / Д.В.Мирошниченко, И.Д.Дроздник, Ю.С.Кафтан, Е.В.Иванова, К.Н.Сорокотяга, Н.А.Десна // Кокс и химия – 2012. – № 3. – С. 6-15.
3. Мирошниченко Д.В. Лабораторные и опытно-промышленные коксования угольных шихт с различным долевым участием окисленных углей / Д.В.Мирошниченко, И.Д.Дроздник, Ю.С.Кафтан, Н.Б.Бидоленко, Н.А.Десна // Кокс и химия – 2012. – № 5. – С. 6-16.
4. Заишваря В.Г. Исследование окисляемости донецких каменных углей / В.Г.Заишваря, Э.С.Крым // Отчет о работе. Фонд УХИНа, Харьков – 1952 – 124 с.
5. Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых / В.С.Веселовский. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 424 с.
6. Склад М.Г. Химия твердых горючих ископаемых. Лабораторный практикум / М.Г.Склад, Ю.Б.Тю-тюнищев. – Киев: Вища Школа, 1985. – 247 с.
7. Справочник коксохимика. Т. I. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию [под общ. ред. Борисова Л.Н., Шаповала Ю.Г.]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – 536 с.
8. Дроздник І.Д. Стандартизування сучасних методів визначення якості вугільної сировини для коксування / І.Д.Дроздник, Д.В.Мірошниченко, М.Б.Головко, О.В.Іванова, Н.А.Десна // Углекимический журнал. – 2011. – № 5-6. – С. 27-39.
9. Новицкий Н.В. Исследование склонности к самовозгоранию углей новых месторождений Кузбасса / Н.В.Новицкий, Р.Л.Бабкин, М.И.Мартынова [и др.] // Химия твердого топлива – 1980. – № 5. – С.29-33
10. Веселовский В.С. Физические основы самовозгорания угля и руд / В.С.Веселовский, Л.П.Ви-ноградова, Г.Л.Орлеанская, Е.А.Терпозосова. – М.: Недра, 1972. – 148 с.
11. Бабкин Р.Л. Усовершенствованный метод определения температуры вспышки ископаемых углей / Р.Л.Бабкин, Т.А.Аксенова // Химия твердого топлива – 1975. – № 5. – С. 79-81.
12. Хрисанфова А.И. Ингибиторы для борьбы с окислением и самовозгоранием ископаемых углей / А.И.Хрисанфова, А.К.Шубников, А.Н.Захаров, Р.И.Гусев. – М.: Издательство АН СССР, 1959. – 137 с.
13. Методика выполнения измерений температуры возгорания углей по методу ИГД АН СССР и установления степени их окисленности по методу ИГД АН СССР-УХИН. – Харьков: УХИН, 2009. – 10 с.
14. Паливо тверде. Визначення та наведення показників фракційного аналізу. Загальні вимоги до апаратури та методики: ДСТУ 3550-97 (ГОСТ 4790-93); (ISO 7936-1992). – [Действ. от 1997-07-01]. – К.: Держстандарт України, 1997. – 58 с. – (Національний стандарт України).

15. Дроздник И.Д. Влияние окисленности на флотационные свойства углей / И.Д.Дроздник, Н.И.Топоркова, О.Н.Сербин, Е.В.Иванова, Н.А.Десна, С.И.Кауфман, Н.П.Скрипченко, А.А.Пастернак, В.В.Дудко // Углекимический журнал. – 2011. – № 5-6. – С. 18-27.

Рукопись поступила в редакцию 17.05.2013